

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09012426
PUBLICATION DATE : 14-01-97

APPLICATION DATE : 29-06-95
APPLICATION NUMBER : 07163815

APPLICANT : BEEGAN TSUSHO KK;

INVENTOR : KAMATA ETSUO;

INT.CL. : A61K 7/00 C08L 3/00 // A23L 1/22

TITLE : HYGROSCOPIC MATERIAL COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a hygroscopic material composition containing a specific kind of starch.

CONSTITUTION: This hygroscopic material composition is obtained by carrying a hygroscopic material on a kind of modified starch virtually retaining the outer skin thin film structure of starch particles, with 20-80wt.% of the whole particles being virtually nonbirefringent, 3-10ml/g in swelling volume and 3-7 in water-holding capacity. By such a simple process as described above, the objective powdery or granular hygroscopic material suppressed in hygroscopicity and good in handleability can be easily obtained.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-12426

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

(51)Int.Cl.⁶
A 6 1 K 7/00
C 0 8 L 3/00
// A 2 3 L 1/22

識別記号 庁内整理番号

F I
A 6 1 K 7/00
C 0 8 L 3/00
A 2 3 L 1/22

技術表示箇所

K

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平7-163815

(22)出願日 平成7年(1995)6月29日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(71)出願人 592104324

ペーガン通商株式会社

東京都千代田区外神田3丁目7番3号 東冷ビル

(72)発明者 鎌田 悅雄

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 一雄

(54)【発明の名称】 吸湿性物質組成物

(57)【要約】

【目的】特定の澱粉を含有する吸湿性物質組成物を提供する。

【構成】澱粉粒の外殻薄膜構造を実質的に温存し、全粒子の20~80%が実質的に非複屈折性であって、膨潤容積が3~10ミルリットル/g、保水力が3~7である改質澱粉に、吸湿性物質を担持してなる吸湿性物質組成物及びその製造方法。

【効果】特定の改質澱粉に吸湿性物質を担持させるという簡単なプロセスで、吸湿性が抑制され取扱性の良い粉末状、顆粒状の吸湿性物質が容易に得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】澱粉粒の外殻薄膜構造を実質的に温存し、全粒子の20～80%が実質的に非複屈折性であって、膨潤容積が3～10ミルリットル/g、保水力が3～7である改質澱粉に、吸湿性物質を担持してなることを特徴とする吸湿性物質組成物。

【請求項2】澱粉粒の外殻薄膜構造を実質的に温存し、全粒子の20～80%が実質的に非複屈折性であって、膨潤容積が3～10ミルリットル/g、保水力が3～7である改質澱粉に、吸湿性物質を担持させることを特徴とする吸湿性物質組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特定の澱粉を含有する吸湿性物質組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】食品、医薬品、化粧品等の分野において、調味料、保湿剤等として利用されるものは吸湿性を示す物質であることが多い。これらはペースト状、液状の形態で扱われることが多いが、ハンドリング性を考えて粉末化、顆粒化の検討も進められている。

【0003】例えば、特開昭63-225332号公報には、吸湿性物質である乳酸ナトリウムを乳酸カルシウムと複合塩として利用されることで吸湿性を抑えることが記載されているが、乳酸カルシウム自体がいくらか吸湿性あるいは風解性を持つためその効果は十分ではなかった。また、特開昭63-313574号公報には、見掛比重が0.6～0.2、 α 化度70%以上で、かつ水分12%以下の α 化した澱粉質素材を含有することを特徴とする吸湿・固結が防止された粉体について記載がある。しかし、ここで用いられる澱粉質素材は澱粉質をエクストラーダー等で膨化加工するものである。この方法では澱粉の外殻薄膜構造の破壊に伴って水可溶分が増加するため、糊性が発現し好ましくなかった。また、吸湿性成分と澱粉質素材を単に混合しているだけであり、吸湿性を抑制する効果は十分ではなかった。

【0004】また、特開平2-157041号公報には、吸湿性物質を生澱粉とともに水中に分散あるいは溶解させ、次いで加温処理することによって大部分の澱粉粒子の複屈折性を消失させた後、乾燥させる吸湿性物質含有粉末の製造法が開示されている。この方法で澱粉粒子の70～90%が複屈折性を消失する、即ち非複屈折性となると記載されている。しかし、吸湿性物質存在下で生澱粉を加熱し、澱粉粒子のうち70～90%の複屈折性を消失させることをコントロールすることは困難であった。また、大部分の澱粉粒子の複屈折性を消失させるため、アルファー化澱粉に近い状態になっており、ややべつき易いとともに、糊性が感じられ好ましくなかった。また、やや糊性があるため銃剤にしたときの崩壊が遅くなり、その結果、組成物を水中に投入したときの

吸湿性物質の溶出が速やかで無いという欠点があった。

【0005】そのため、吸湿によるべたつきを感じさせず、粉同士のブロッキング、ホッパーやタンク内のブリッジ形成、機壁への付着を抑制した取り扱い性の良好な、吸湿性物質を含有する粉末、顆粒等の固形状組成物が望まれていた。また、水中で吸湿性物質の溶出が速やかに起こる組成物が望まれていた。特に有機及び無機塩類、中でも乳酸塩はこれまで固体化が難しかったため、取り扱い性の良い固形状組成物が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記のような欠点が無く、取り扱い性の優れた吸湿性組成物及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、澱粉粒の外殻薄膜構造を実質的に温存し、全粒子の20～80%が実質的に非複屈折性であって、膨潤容積が3～10ミルリットル/g、保水力が3～7である改質澱粉に、吸湿性物質を担持してなる吸湿性物質組成物及びその製造方法に関する。

【0008】以下、詳細に本発明を説明する。本発明で言う吸湿性物質とは、例えば、乳酸ナトリウム、乳酸カリウム、乳酸アンモニウム、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウム、塩化マグネシウム、にがり等の有機及び無機塩類、单糖、オリゴ糖、還元麦芽糖、水飴のような非晶質性の強い糖類、アミノ酸類、ペプチド類、核酸及びそれらの塩類、醤油等の調味料類、クロレラエキス、生薬エキス、酵母エキス等のエキス類等であり、吸湿し易く、粘着性、潮解性を示すものを指す。本発明の技術で、これらの吸湿性物質を固体化することができるが、特に有機及び無機塩類、中でも乳酸塩はこれまで固体化が難しかったため、本発明の技術は適している。

【0009】次に、本発明で使用する改質澱粉について説明する。改質澱粉は、生澱粉を水分の存在下で粒子の外殻薄膜構造を破壊することなく、全体の20～80%の粒子が実質的に非複屈折性となるまで加温し、次いで該外殻薄膜構造を破壊することなく乾燥することで得ることができる。出発原料としての生澱粉は種々のものを使用できる。たとえば、小麦澱粉、トウモロコシ澱粉、モチトウモロコシ澱粉、タピオカ澱粉、馬鈴薯澱粉、米澱粉、サゴヤシ澱粉等が挙げられる。

【0010】改質澱粉は、生澱粉粒の外殻薄膜構造を実質的に温存しているため、光学顕微鏡で観察するとき粒子状態として観察され、個々の粒子が識別可能である。ここで使う実質的にとは、90%以上程度のことである。生澱粉は、粒子形態を示しているが、この生澱粉粒子を水分の存在下で加熱することで、粒子は膨潤し、最終的には外殻薄膜構造が破壊される。このような外殻薄膜構造が破壊された澱粉は、所謂アルファー化澱粉であ

って、内部の非晶質澱粉分子が溶出するため、水を加えると糊状になる。この状態では、吸湿性物質を担持させる能力が劣る。即ち、澱粉自体が吸湿するため、べたつきを感じやすくなる。改質澱粉の水可溶分は10重量%以下が好ましい。更に好ましくは、6重量%以下である。特に好ましくは、4重量%以下である。

【0011】また、改質澱粉を水中に投入して偏光顕微鏡で観察するとき、全粒子の20~80%、好ましくは25~70%、更に好ましくは30~65%が実質的に非複屈折性である。生澱粉粒子は、水中に投入して偏光顕微鏡で観察するとき、ほぼ全粒子が明瞭な複屈折性（偏光十字）を示す。この澱粉粒を水分の存在下で加熱等行うことによって、粒子は膨潤し、それに伴い、徐々に複屈折性が不明瞭になる。最終的には、外殻薄膜構造が維持されながらも複屈折性を示さない、つまり非複屈折性粒子となる。改質澱粉は、20~80%の粒子が実質的に非複屈折性である。言い替えると、80~20%粒子は、不明瞭であっても複屈折性を示し、かつ全体の粒子が外殻薄膜構造を維持している。粒子の外殻薄膜構造が実質的に温存されていて非複屈折性粒子が80%を越える澱粉は、アルファー化澱粉そのものの糊状感はないが、それでも澱粉粒子が生澱粉に比較してかなり膨潤し、アルファー化澱粉に近い状態となるため、ややべたつき易いとともに、糊性が感じられ好ましくない。また、吸湿性物質組成物を水中に投入したとき、糊性のため崩壊が遅くなるため、吸湿性物質の溶出が遅くなる傾向がある。また、非複屈折性澱粉粒子が20%未満の場合、生澱粉との差がなくなる。

【0012】改質澱粉の膨潤容積は、3~10ミリリットル/gである。好ましくは3.5~9ミリリットル/g、さらに好ましくは4~8.5ミリリットル/gである。本発明の効果が現れる膨潤容積の下限は、3ミリリットル/gであり、それ未満では生澱粉との差がなくなる。また、10ミリリットル/gを越えると、糊状感が増大し、吸湿性物質を担持させた場合にべたつき易くなる。

【0013】改質澱粉の保水力は3~7である。吸湿性物質を担持する効果が現れる保水力の下限は3である。また、7を越えると、糊状感が増大するため好ましくない。好ましくは3.5~6である。改質澱粉の見掛密度は、0.35~0.80g/ミリリットルであることが好ましい。小さ過ぎる場合は、組成物が軽質になるため取扱いが悪化し、逆に大き過ぎる場合は、重質であるため、担持できる吸湿性物質の量が限られるので好ましくない。

【0014】本発明の吸湿性物質組成物は、改質澱粉の外殻薄膜構造を実質的に維持したまま、その内部あるいは表面に吸湿性物質を担持させることにより得られる。担持させる方法としては、改質澱粉及び吸湿性物質を水に分散あるいは溶解させた後、凍結乾燥法、真空乾燥

法、噴霧乾燥法、フラッシュ乾燥法で乾燥させる方法、改質澱粉に吸湿性物質水溶液を添加し、乾燥する流動層法、改質澱粉と吸湿性物質の混合物に水を添加し混合後、乾燥する混合造粒法等、種々の方法があるが、以下の二つの方法が好ましい。

【0015】まず、流動層法であるが、改質澱粉を流動層造粒機中で40~120°C程度、好ましくは60~90°C程度の熱風を導入して流動させながら、流動状態を見ながら吸湿性物質の水溶液の噴霧、乾燥を繰り返しながら、最後に噴霧を停止し、熱風で乾燥させる方法である。この方法は、観察しながら行うことができる、コントロールが容易と言いう利点がある。通常の流動層造粒機の他、ワースター付き流動層造粒機、転動流動層造粒機等も使用できる。

【0016】二つ目は、改質澱粉及び吸湿性物質を水に分散あるいは溶解させた後、改質澱粉の外殻薄膜構造を破壊することなく噴霧乾燥あるいはフラッシュ乾燥する方法である。改質澱粉の水中での濃度は、2~20重量%程度である。また、噴霧乾燥時の熱風の入口温度は120~300°C程度、出口温度は60~120°C程度が好ましい。更に好ましくは出口温度は70~100°C程度である。この方法は、組成物を大量に製造する場合に好ましい。また、水中で改質澱粉が十分に膨潤するため、改質澱粉粒子の表面だけでなく内部まで吸湿性物質を担持することができる。噴霧乾燥の後、流動層造粒機で造粒を行っても良い。また、最初から流動層内蔵型噴霧乾燥機を使用しても良い。

【0017】これらの方法では、外殻薄膜構造の有無、膨潤容積、非複屈折性などの改質澱粉の物性の変化がほとんどなく好ましい。組成物中の組成は、吸湿性物質の種類によって変えることができる。一般的には、固体分比で、改質澱粉100重量部に対して、吸湿性物質を1~400重量部程度含むことが好ましい。吸湿性物質の含有量が少ないと吸湿性物質本来の目的で使用する際、組成物を多量に配合しなければならず不利である。400重量部を超えると吸湿性物質の性質が強く出るために好ましくない。特に好ましくは、改質澱粉100重量部に対して、吸湿性物質10~250重量部である。更に好ましくは、改質澱粉100重量部に対して、吸湿性物質20~150重量部である。

【0018】吸湿性物質組成物は、水分含量が1~15重量%になるまで乾燥することが好ましい。1重量%未満にまで乾燥することはエネルギー的に不利であるし、乾燥時間も長くなる。15重量%を超えるとべたつき感が出る。特に好ましくは2~10重量%である。更に好ましくは2~8重量%である。本発明の吸湿性物質組成物は、粉末状、顆粒状などの固形状であり、更にそれらを錠剤化したものも含まれる。吸湿性物質を2種類以上配合してもかまわない。また、起源あるいは物性の異なる改質澱粉を本発明の範囲内で混合して使用することも

自由である。吸湿性物質、改質澱粉以外の成分も必要により配合してかまわない。

【0019】本発明の吸湿性物質組成物は、吸湿性物質本来の目的に取り扱い性良く使用することができる。例えば、乳酸塩組成物の場合は、食品化粧品等において保存剤、保湿剤、粘稠剤、pH調製剤等として用いる。

【0020】

【実施例】以下に本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、これに限定されるものではない。本発明で用いた用語の定義及び測定法等は、以下の通りである。

(1) 水可溶分

改質澱粉3g（無水換算）を精秤し、20°Cの純水300gを加え、1500rpmで2分間高速攪拌する。ついで、No.5C沪紙を用いて分散液の全量を沪過する。秤量瓶に沪液約40ミリリットルをとり、精秤した後<W(g)>、105°Cで蒸発乾固し、固体分重量を求め<W₀(g)>、次式により水可溶分を求める。

$$\text{水可溶分(重量\%)} = W_0 / W \times 10^4$$

(2) 膨潤容積

改質澱粉として5g（無水換算）を共栓付100ミリリットルメスシリンダーに採り、25°Cの純水80ミリリットルを加え軽く振盪して脱泡させた後、全量を純水で100ミリリットルとする。密栓し24時間静置し、吸水膨潤した試料の容積を読み、それを5で除して膨潤容積とする。

(3) 保水力

膨潤容積の測定法に準じて作成し、得られた分散液を遠心沈降管に移し、2000Gで10分間遠心分離する。上澄み液を捨て湿潤沈積物の重量を測定し<W(g)>、次いで該沈積物を絶乾秤量し<W₀(g)>、次式により保水力を算出する。

$$【0021】\text{保水力} = W / W_0$$

(4) 複屈折性粒子と非複屈折性粒子の観察

改質澱粉として約2.5gを取り、純水500gを添加し、TKホモミキサー10000rpm、5分間分散する。この試料を顕微鏡の視野の中で、自然光で観察される全粒子数のうち、偏光で粒子の一部でも光る粒子を複屈折性粒子、光らない粒子を非複屈折性粒子と定義する。

(5) 見掛密度

100ミリリットルのますにサンプルを入れた後すり切り、入ったサンプルの重量を測定し、その値を100で除して見掛け密度とする。

(6) 水分含量

試料を105°Cで3時間乾燥し、求める。

(7) 実施例及び比較例に用いた澱粉類とその特性

表1に示すような特性を有する、改質澱粉A、改質澱粉B、トウモロコシ澱粉（日澱化学製）、アルファー化澱粉（アミコールH、日澱化学製）などを用いた。

【0022】

【実施例1】改質澱粉A 500g（固体分換算）を流動層造粒機（大川原製作所製）に仕込み、65°Cの熱風を入れながら流動させた。60%乳酸ナトリウム250g（固体分150g：改質澱粉100重量部に対し、30重量部）を改質澱粉の流動状態を見ながら、徐々に噴霧した。噴霧終了後、そのまま流動させながら乾燥を行い、水分含量3.0%の流動性の良い顆粒状の乳酸ナトリウム組成物Aを得た。また、組成物A中に含まれる改質澱粉の膨潤容積は8.4ミリリットル/g、外殻薄膜構造は維持され、非複屈折粒子の割合は65%であり、操作前の改質澱粉の物性にほとんど変化はなかった。

【0023】組成物Aを500mg取り、打錠圧700kg/cm²で打錠し錠剤を得た。錠剤を水に投入し、攪拌しながら、イオン電導度をモニターして乳酸ナトリウムの溶出を調べたところ、3分程度で全乳酸ナトリウムを溶出した。

【0024】

【実施例2】60%乳酸ナトリウムを650g（固体分390g：改質澱粉100重量部に対し、78重量部）用いる以外は実施例1と同じように操作し、水分含量3.5%の流動性の良い顆粒状の乳酸ナトリウム組成物Bを得た。実施例1と同様の方法で錠剤を作成し、乳酸ナトリウムの溶出を調べたところ3分程度で全乳酸ナトリウムを溶出した。

【0025】

【実施例3】改質澱粉A 500g（固体分換算）、60%乳酸ナトリウム1000g（固体分600g：改質澱粉100重量部に対し、120重量部）を水中に分散溶解させ、計6000gのスラリーを作成した。次にこのスラリーを入口温度180°C、出口温度90°C、スラリー供給量4リットル/hrで噴霧乾燥を行い、水分含量5.5%の流動性の良い粉末状の乳酸ナトリウム組成物Cを得た。

【0026】乳酸ナトリウム組成物C 550gをさらに流動層造粒機で流動させながら、60%乳酸ナトリウム200g（固体分120g：改質澱粉100重量部に対し、乳酸ナトリウム計168重量部）を噴霧し、次いで乾燥して水分含量4.5%の顆粒状の乳酸ナトリウム組成物Dを得た。また、組成物D中に含まれる改質澱粉の膨潤容積は8.6ミリリットル/g、外殻薄膜構造は維持され、非複屈折粒子の割合は65%であり、操作前の改質澱粉の物性にほとんど変化はなかった。

【0027】

【実施例4】改質澱粉B及び乳酸カリウムを使用する以外は、実施例1と同様に操作し、水分含量2.5%の流動性の良い顆粒状の乳酸カリウム組成物Eを得た。

【0028】

【実施例5】改質澱粉B 500g（固体分換算）を流動層造粒機（大川原製作所製）に仕込み、75°Cの熱風を入れながら流動させた。薄口醤油1000g（固体分2

50 g : 改質澱粉 100 重量部に対し、50 重量部) を改質澱粉の流動状態を見ながら、徐々に噴霧した。噴霧終了後、そのまま流動させながら乾燥を行い、水分含量 3.5% の流動性の良い顆粒状の醤油組成物 Fを得た。

【0029】

【実施例6】改質澱粉 A 250 g (固形分換算) を 10 % クロレラエキス 5000 g (固形分 500 g : 改質澱粉 100 重量部に対し、200 重量部) 中に分散させスラリーを作成した。次にこのスラリーを入口温度 200 °C、出口温度 80 °C、スラリー供給量 6 リットル/h で噴霧乾燥を行い、水分含量 7.0% の流動性の良い粉末状のクロレラエキス組成物 Gを得た。

【0030】

【比較例1】トウモロコシ澱粉を使用する以外は実施例1と同じように操作し、水分含量 3.5% の顆粒状の乳酸ナトリウム組成物 Hを得た。しかし、トウモロコシ澱粉の保水性が低いため、乳酸ナトリウム水溶液の噴霧速度が上げられなかった。また、噴霧速度が遅いにも関わらず、流動層内への原料の付着が甚だしかった。

【0031】

【比較例2】アルファー化澱粉を使用する以外は、実施例3と同様の方法で噴霧乾燥を行い、水分含量 6.0% の粉末状の乳酸ナトリウム組成物 Iを得た。組成物 I はややべたついた感じで流動性が良くなかった。また、噴霧乾燥機チャンバーの機壁への付着が大であった。

【0032】

	改質澱粉 A	改質澱粉 B	トウモロコシ澱粉	アルファー化澱粉	トウモロコシ澱粉 /アルファー化 澱粉 (1:1)	変成澱粉
外郭薄膜構造	有	有	有	無	有/無	有
非復屈折粒子 %	6.5	4.5	3	100	5.5	83%
膨潤容積 ml/g	8.0	5.5	1.6	17.5	9.5	10.3
保水力 -	5.6	4.0	1.9	5.0	3.3	測定不能
水可溶物 %	3.0	2.5	0.2	13.5	6.7	測定不能
見掛け密度 g/ml	0.45	0.50	0.45	0.50	0.50	測定不能
澱粉種	トウモロコシ	小麦	-	-	-	トウモロコシ

【0036】

【発明の効果】本発明の吸湿性物質組成物は、吸湿性物質を特定の改質澱粉と混合し、乾燥するという簡単なプロセスで製造可能であり、これまで困難であった吸湿性物質の粉末化、顆粒化が容易にできる。また、本発明の

【比較例3】トウモロコシ澱粉とアルファー化澱粉を重量比で 1:1 で混合したものを使用する以外は実施例5と同様に操作し、水分含量 4.2% の顆粒状の醤油組成物 Jを得た。組成物 J はややべたついた感じで流動性が良くなかった。また、流動層機壁への付着が大であった。

【0033】

【比較例4】特開平2-157041号公報の実施例1に従って、乳酸ナトリウムを含有する複合体を作成した。即ち、トウモロコシ澱粉と乳酸ナトリウムを固形分比で 3:7 としたスラリーを作成し、75 °C に加熱し、複屈折性が 80% 程度消失した時点で加熱を停止し、冷却した。次いで、入口温度 200 °C、出口温度 100 °C で噴霧乾燥し、变成澱粉複合体を得た。得られた複合体は水分含量 5.0% であった。複合体中の变成澱粉は、外郭薄膜構造を維持していたが、粒子の 83% が非復屈折性であった。複合体中の变成澱粉の特性を表1に示した。該複合体はややべたつき易く、糊性が感じられた。

【0034】該複合体を 500 mg 取り、打錠圧 700 kg/cm²で打錠し錠剤を得た。錠剤を水に投入し、攪拌しながら、乳酸ナトリウムの溶出をイオン電導度をモニターして調べたところ、全乳酸ナトリウムを溶出するのに 5 分以上必要とした。

【0035】

【表1】

組成物は、吸湿に起因する粉末同士のブロッキング、ブリッジ現象、機壁への付着が抑制された保存性の良い組成物である。さらに、該組成物は、水中で攪拌すると速やかに吸湿性物質を放出するので、吸湿性物質本来の用途に対して、きわめて利用しやすい。